

## BEST AVAILABLE COPY

**Magnetic coated carrier, two-component type developer and developing method**

Publication number: CN1166626

Publication date: 1997-12-03

Inventor: BABA YOSHINOBU (JP); IKEDA TAKESHI (JP); SATO YUKO (JP)

Applicant: CANON KK (JP)

Classification:

- International: G03G9/10; G03G9/107; G03G9/113; G03G9/10; G03G9/107; G03G9/113; (IPC1-7): G03G9/083

- European: G03G9/10; G03G9/107; G03G9/113D4B

Application number: CN19971010342 19970408

Priority number(s): JP19980085285 19980408

Also published as:

EP0801334 (A1)

US5766814 (A1)

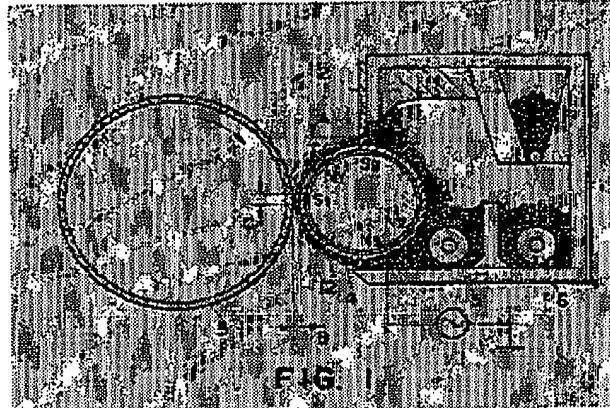
EP0801334 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1166626

Abstract of corresponding document: EP0801334

A magnetic coated carrier suitable for constituting a two-component type developer for use in electrophotography is composed of magnetic coated carrier particles comprising magnetic carrier core particles and a resinous surface coated layer coating the magnetic carrier core particles. The carrier is suitably constituted so as to satisfy the condition of: (a) the magnetic carrier core particles has a resistivity of at least  $1 \times 10^{10}$  ohm.cm, and the magnetic coated carrier has a resistivity of at least  $1 \times 10^{12}$  ohm.cm, (b) the magnetic coated carrier has a number-average particle size of 1- 100  $\mu$ m and has such a particle size distribution that particles having particle sizes of at most a half of the number-average particle size occupy an accumulative percentage of at most 20 % by number, (c) the magnetic coated carrier has a shape factor SF-1 of 100 - 130, (d) the magnetic coated carrier has a magnetization at 1 kilo-oersted of 40 - 250 emu/cm<sup>3</sup>, and (e) the resinous surface coating layer comprises a coating resin composition which in turn comprises a straight silicone resin and a coupling agent. The straight silicone resin includes trifunctional silicon and difunctional silicon in an atomic ratio of 100:0 - 40:60.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl<sup>6</sup>  
G03G 9/083

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97110342.9

[43] 公开日 1997 年 12 月 3 日

[11] 公开号 CN 1166626A

[22] 申请日 97.4.8

[30] 优先权

[32] 96.4.8 [33] JP[31] 085285 / 96

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 马场善信 池田武志 佐藤祐弘  
板桥仁 德永雄三[14] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所  
代理人 陈季壮

权利要求书 9 页 说明书 55 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 磁性涂层载体和双组分型显影剂及显影  
方法

[57] 摘要

公开了一种构成显影剂的磁性涂层载体，双组分型显影剂和用于电摄影术和静电记录等成像方法的显影方法。

(BJ) 第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种磁性涂层载体，它包括：含磁性载体芯颗粒和涂覆该磁性载体芯颗粒的树脂状表面涂层的磁性涂层载体颗粒，其中

(a) 磁性载体芯颗粒具有至少  $1 \times 10^{10}$  ohm · cm 的电阻率，且磁性涂层载体具有至少  $1 \times 10^{12}$  ohm · cm 的电阻率，

(b) 磁性涂层载体的数均粒径为 1 - 100  $\mu\text{m}$  且粒径分布为具有数均粒径至多一半的粒径的颗粒占累积百分数的至多 20 % (数目)，

(c) 磁性涂层载体的形状因子 SF - 1 为 100 - 130，

(d) 磁性涂层载体在 1 千奥的磁化度为 40 - 250 emu/cm<sup>3</sup>，以及

(e) 树脂状表面涂层包含一种涂层树脂组合物，后者又包括一种纯硅氧烷树脂和一种偶合剂，所述纯硅氧烷树脂包括三官能硅和二官能硅，二者的原子比为 100 : 0 - 40 : 60.

2. 按照权利要求 1 的磁性涂层载体，其中所述磁性载体芯颗粒包括一种粘合剂树脂和金属氧化物颗粒。

3. 按照权利要求 2 的磁性涂层载体，其中金属氧化物颗粒被分散和包含在粘合剂树脂中。

4. 按照权利要求 3 的磁性涂层载体，其中金属氧化物颗粒以 50 - 99wt.% 的比例包含在磁性涂层载体颗粒中。

5. 按照权利要求 3 的磁性涂层载体，其中金属氧化物颗粒以 55 - 99wt.% 的比例包含在磁性涂层载体颗粒中。

6. 按照权利要求 3 的磁性涂层载体，其中磁性载体芯颗粒的粘合剂树脂包括一种热固性树脂，且金属氧化物颗粒包括磁性金属氧化物颗粒。

7. 按照权利要求 6 的磁性涂层载体，其中金属氧化物颗粒含至少两种金属氧化物颗粒，它们包括至少一种铁磁金属氧化物颗粒，以及另一种其电阻率比铁磁材料的高的金属氧化物颗粒；所述另一种金属氧化物颗粒的数均粒径大于且至多 5 倍于铁磁金属氧化物颗粒的；以及铁磁金属氧化物颗粒占芯颗粒中总金属氧化物颗粒的 30 - 95wt.%。

8. 按照权利要求 6 的磁性涂层载体，其中磁性载体芯颗粒的粘合剂

树脂包括一种热固性树脂且通过在该金属氧化物颗粒存在下直接聚合形成的。

9.按照权利要求 8 的磁性涂层载体，其中金属氧化物颗粒已赋予疏水性。

10.按照权利要求 1 的磁性涂层载体，其中纯硅氧烷树脂包括三官能硅和二官能硅，二者的原子比为 90： 10 - 45： 55。

11.按照权利要求 1 的磁性涂层载体，其中所述涂层树脂组合物含有每 1 重量份纯硅氧烷树脂 0.001-0.2 重量份偶合剂。

12.按照权利要求 1 的磁性涂层载体，其中所述涂层树脂组合物含有每 1 重量份纯硅氧烷树脂 0.01-0.1 重量份偶合剂。

13.按照权利要求 11 的磁性涂层载体，其中所述偶合剂包含一种硅烷偶合剂。

14.按照权利要求 11 的磁性涂层载体，其中所述偶合剂包含一种具有氨基的硅烷偶合剂和具有疏水基的硅烷偶合剂的混合物。

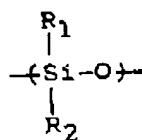
15.按照权利要求 14 的磁性涂层载体，其中具有氨基的偶合剂和具有疏水基的偶合剂以 10： 1 - 1： 10 的重量比混合。

16.按照权利要求 1 的磁性涂层载体，其中磁性涂层载体颗粒每 100 重量份用 0.05 - 10 重量份所述涂层树脂组合物涂覆。

17.按照权利要求 1 的磁性涂层载体，其中所述纯硅氧烷树脂包括一种具有二官能硅的有机硅氧烷单元和一种具有三官能硅的有机硅氧烷单元的组合体，其结构式分别为式 1 和式 2：

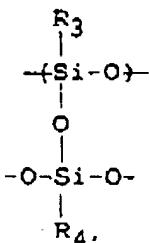
式 1

含二官能硅的有机硅氧烷单元



式 2

含三官能硅的有机硅氧烷单元



其中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  独立地代表氢原子, 甲基, 苯基或羟基.

18.按照权利要求 17 的磁性涂层载体, 其中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  独立地代表甲基或苯基.

19.按照权利要求 1 的磁性涂层载体, 其中所述偶合剂是具有氨基的硅烷偶合剂.

20.按照权利要求 19 的磁性涂层载体, 其中所述具有氨基的硅烷偶合剂是一种化合物, 选自:  $\gamma$  - 氨丙基三甲氧基硅烷,  $\gamma$  - 氨丙基甲氧基二乙氧基硅烷,  $\text{N}$ ,  $\beta$  - 氨乙基 -  $\gamma$  - 氨丙基三甲氧基硅烷,  $\gamma$  - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷,  $\text{N}$ ,  $\beta$  - 氨乙基 -  $\gamma$  - 氨丙基甲基二甲氧基硅烷,  $\gamma$  - 2 - 氨乙基氨基三甲氧基硅烷, 以及  $\text{N}$  - 苯基 -  $\gamma$  - 氨丙基三甲氧基硅烷.

21.按照权利要求 1 的磁性涂层载体, 其中所述偶合剂是具有疏水基的硅烷偶合剂.

22.按照权利要求 21 的磁性涂层载体, 其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是具有烷基、链烯基、卤代烷基、卤代链烯基、苯基、卤代苯基或烷基苯基的硅烷偶合剂.

23.按照权利要求 22 的磁性涂层载体, 其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂包括一种由下式  $\text{R}_m\text{SiY}_n$  表示的烷氧基硅烷, 其中  $\text{R}$  代表烷氧基,  $\text{Y}$  代表烷基或乙烯基, 且  $m$  和  $n$  是整数 1 - 3.

24.按照权利要求 23 的磁性涂层载体, 其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是一种化合物, 选自: 乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 乙烯基三乙酰氧基硅烷, 甲基三甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 异丁基三乙氧基硅烷, 二甲基二甲氧基硅烷, 二甲基二乙氧基硅烷, 三甲基甲氧基硅烷, 正丙基三甲氧基硅烷, 苯基三甲氧基硅烷, 正十六基三甲氧基硅烷, 正十八基三甲氧基硅烷, 以及乙烯基三( $\beta$  - 甲氧基)硅

烷。

25.按照权利要求 22 的磁性涂层载体，其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是一种化合物，选自：乙烯基三氯硅烷，六甲基二硅氯烷，三甲基硅烷，二甲基二氯硅烷，甲基三氯硅烷，烯丙基二甲基氯硅烷，烯丙基苯基二氯硅烷，苄基二甲基氯硅烷，溴甲基二甲基氯硅烷， $\alpha$ -氯乙基三氯硅烷， $\beta$ -氯乙基三氯硅烷，和氯甲基二甲基氯硅烷。

26.按照权利要求 1 的磁性涂层载体，其中所述偶合剂是具有环氧基的硅烷偶合剂。

27.按照权利要求 26 的磁性涂层载体，其中所述偶合剂是一种化合物，选自 $\gamma$ -缩水甘油丙基甲基二乙氧基硅烷， $\gamma$ -缩水甘油丙基三乙氧基硅烷，以及 $\beta$ -(3, 4-环氧环己基)三甲氧基硅烷。

28.按照权利要求 3 的磁性涂层载体，其中所述金属氧化物颗粒以0.1-10 个颗粒/ $\mu\text{m}^2$  的比率暴露在磁性涂层载体颗粒的表面下。

29.按照权利要求 9 的磁性涂层载体，其中金属氧化物颗粒已用钛酸酯偶合剂或具有氨基的硅烷偶合剂处理赋予了亲油性。

30.按照权利要求 7 的磁性涂层载体，其中所述铁磁性金属氧化物颗粒包括磁铁矿颗粒，且所述另一种金属氧化物颗粒包括赤铁矿颗粒。

31.静电像显影用的双组分型显影剂，包括：一种调色剂和一种磁性涂层载体，其中磁性涂层载体包括含磁性载体芯颗粒和涂覆该磁性载体芯颗粒的树脂表面涂层的磁性涂层载体颗粒，其中

(a)磁性载体芯颗粒具有至少  $1 \times 10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$  的电阻率，且磁性涂层载体具有至少  $1 \times 10^{12} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$  的电阻率，

(b)磁性涂层载体的数均粒径为 1 - 100  $\mu\text{m}$  且粒径分布为具有数均粒径至多一半的粒径的颗粒占累积百分数的至多 20 % (数目)，

(c)磁性涂层载体的形状因子 SF - 1 为 100 - 130，

(d)磁性涂层载体在 1 千奥的磁化度为 40 - 250 emu/cm<sup>3</sup>，以及

(e)树脂状表面涂层包含一种涂层树脂组合物，后者又包括一种纯硅氧烷树脂和一种偶合剂，所述纯硅氧烷树脂包括三官能硅和二官能硅，二者的原子比为 100 : 0 - 0 : 60。

32.按照权利要求 31 的显影剂，其中调色剂具有 1 - 10  $\mu\text{m}$  的重均

粒径 (  $D_4$  ) , 含有至多 20 % ( 数目 ) 具有至多一半其数均粒径 (  $D_1$  ) 的尺寸的颗粒, 含有至多 10 % ( 体积 ) 具有至少两倍  $D_4$  的尺寸的颗粒, 以及具有 100 - 140 的形状因子 SF - 1 .

33. 按照权利要求 31 的显影剂, 其中所述调色剂包括调色剂颗粒, 和加入的外部添加剂, 后者包括数均粒径至多  $0.2\mu\text{m}$  的无机细颗粒或数均粒径至多  $0.2\mu\text{m}$  的有机细颗粒.

34. 按照权利要求 33 的显影剂, 其中所述调色剂表面积的 5 - 99 % 覆盖了无机细颗粒、有机细颗粒或其混合物.

35. 按照权利要求 33 的显影剂, 其中调色剂颗粒具有包括芯和涂覆芯的壳的结构.

36. 按照权利要求 35 的显影剂, 其中芯包括一种熔点为 40 - 90  $^{\circ}\text{C}$  的低软化点物质.

37. 按照权利要求 36 的显影剂, 其中低软化点物质以 5 - 30wt % 的比例包含在调色剂颗粒中.

38. 按照权利要求 31 的显影剂, 其中所述磁性载体芯颗粒包括一种粘合剂树脂和金属氧化物颗粒.

39. 按照权利要求 38 的显影剂, 其中金属氧化物颗粒被分散和包含在粘合剂树脂中.

40. 按照权利要求 39 的显影剂, 其中金属氧化物颗粒以 50 - 99wt.% 的比例包含在磁性涂层载体颗粒中.

41. 按照权利要求 39 的显影剂, 其中金属氧化物颗粒以 55 - 99wt.% 的比例包含在磁性涂层载体颗粒中.

42. 按照权利要求 39 的显影剂, 其中磁性载体芯颗粒的粘合剂树脂包括一种热固性树脂, 且金属氧化物颗粒包括磁性金属氧化物颗粒.

43. 按照权利要求 42 的显影剂, 其中金属氧化物颗粒含至少两种金属氧化物颗粒, 它们包括至少一种铁磁金属氧化物颗粒, 以及另一种其电阻率比铁磁材料的高的金属氧化物颗粒; 所述另一种金属氧化物颗粒的数均粒径大于且至多 5 倍于铁磁金属氧化物颗粒的; 以及铁磁金属氧化物颗粒占芯颗粒中总金属氧化物颗粒的 30 - 95wt.%.

44. 按照权利要求 42 的显影剂, 其中磁性载体芯颗粒的粘合剂树脂

包括一种热固性树脂且通过在该金属氧化物颗粒存在下直接聚合形成的。

45.按照权利要求 44 的显影剂，其中金属氧化物颗粒已赋予疏水性。

46.按照权利要求 31 的显影剂，其中纯硅氧烷树脂包括三官能硅和二官能硅，二者的原子比为 90： 10 - 45： 55。

47.按照权利要求 31 的显影剂，其中所述涂层树脂组合物含有每 1 重量份纯硅氧烷树脂 0.001-0.2 重量份偶合剂。

48.按照权利要求 31 的显影剂，其中所述涂层树脂组合物含有每 1 重量份纯硅氧烷树脂 0.01-0.1 重量份偶合剂。

49.按照权利要求 47 的显影剂，其中所述偶合剂包含一种硅烷偶合剂。

50.按照权利要求 47 的显影剂，其中所述偶合剂包含一种具有氨基的硅烷偶合剂和具有疏水基的硅烷偶合剂的混合物。

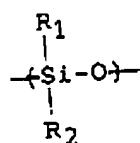
51.按照权利要求 50 的显影剂，其中具有氨基的偶合剂和具有疏水基的偶合剂以 10： 1 - 1： 10 的重量比混合。

52.按照权利要求 31 的显影剂，其中磁性涂层载体颗粒每 100 份用 0.05 - 10 重量份所述涂层树脂组合物涂覆。

53.按照权利要求 31 的显影剂，其中所述纯硅氧烷树脂包括一种具有二官能硅的有机硅氧烷单元和一种具有三官能硅的有机硅氧烷单元的组合体，其结构式分别为式 1 和式 2：

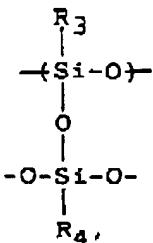
式 1

含二官能硅的有机硅氧烷单元



式 2

含三官能硅的有机硅氧烷单元



其中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  独立地代表氢原子, 甲基, 苯基或羟基.

54. 按照权利要求 53 的显影剂, 其中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  独立地代表甲基或苯基.

55. 按照权利要求 31 的显影剂, 其中所述偶合剂是具有氨基的硅烷偶合剂.

56. 按照权利要求 55 的显影剂, 其中所述具有氨基的硅烷偶合剂是一种化合物, 选自:  $\gamma$  - 氨丙基三甲氧基硅烷,  $\gamma$  - 氨丙基甲氧基二乙氧基硅烷,  $\text{N} - \beta$  - 氨乙基 -  $\gamma$  - 氨丙基三甲氧基硅烷,  $\gamma$  - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷,  $\text{N} - \beta$  - 氨乙基 -  $\gamma$  - 氨丙基甲基二甲氧基硅烷,  $\gamma$  - 2 - 氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷, 以及  $\text{N} - \text{苯基} - \gamma$  - 氨丙基三甲氧基硅烷.

57. 按照权利要求 31 的显影剂, 其中所述偶合剂是具有疏水基的硅烷偶合剂.

58. 按照权利要求 57 的显影剂, 其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是具有烷基、链烯基、卤代烷基、卤代链烯基、苯基、卤代苯基或烷基苯基的硅烷偶合剂.

59. 按照权利要求 58 的显影剂, 其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂包括一种由下式  $\text{R}_m\text{SiY}_n$  表示的烷氧基硅烷, 其中  $\text{R}$  代表烷基,  $\text{Y}$  代表烷基或乙烯基, 且  $m$  和  $n$  是整数 1 - 3.

60. 按照权利要求 59 的显影剂, 其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是一种化合物, 选自: 乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 乙烯基三乙酰氧基硅烷, 甲基三甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 异丁基三乙氧基硅烷, 二甲基二甲氧基硅烷, 二甲基二乙氧基硅烷, 三甲基甲氧基硅烷, 正丙基三甲氧基硅烷, 苯基三甲氧基硅烷, 正十六基三甲氧基硅烷, 正十八基三甲氧基硅烷, 以及乙烯基三 ( $\beta$  - 甲氧基) 硅烷.

61. 按照权利要求 58 的显影剂, 其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂

是一种化合物，选自：乙烯基三氯硅烷，六甲基二硅氯烷，三甲基硅烷，二甲基二氯硅烷，甲基三氯硅烷，烯丙基二甲基氯硅烷，烯丙基苯基二氯硅烷，苄基二甲基氯硅烷，溴甲基二甲基氯硅烷， $\alpha$ -氯乙基三氯硅烷， $\beta$ -氯乙基三氯硅烷，和氯甲基二甲基氯硅烷。

62.按照权利要求 31 的显影剂，其中所述偶合剂是具有环氧基的硅烷偶合剂。

63.按照权利要求 62 的显影剂，其中所述偶合剂是一种化合物，选自 $\gamma$ -缩水甘油丙基甲基二乙氧基硅烷， $\gamma$ -缩水甘油丙基三乙氧基硅烷，以及 $\beta$ -（3，4-环氧环己基）三甲氧基硅烷。

64.按照权利要求 39 的显影剂，其中所述金属氧化物颗粒以 0.1-10 个颗粒/ $\mu\text{m}^2$  的比率暴露在磁性涂层载体颗粒的表面下。

65.按照权利要求 45 的显影剂，其中金属氧化物颗粒已用钛酸酯偶合剂或具有氨基的硅烷偶合剂处理赋予了亲油性。

66.按照权利要求 43 的显影剂，其中所述铁磁性金属氧化物颗粒包括磁铁矿颗粒，且所述另一种金属氧化物颗粒包括赤铁矿颗粒。

67.一种显影方法，包括：将一种双组分型显影剂载于内有磁场产生装置的显影剂载带元件上，在显影剂载带元件上形成双组分型显影剂的磁刷，使磁刷与载像元件接触，以及在给显影剂载带元件施加交变电场的同时，将载像元件上的静电像显影；

其中双组分型显影剂包括一种调色剂和一种磁性涂层载体，其中磁性涂层载体包括含磁性载体芯颗粒和涂覆该磁性载体芯颗粒的树脂状表面涂层的磁性涂层载体颗粒，其中

(a)磁性载体芯颗粒具有至少  $1 \times 10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$  的电阻率，且磁性涂层载体具有至少  $1 \times 10^{12} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$  的电阻率，

(b)磁性涂层载体的数均粒径为  $1 - 100 \mu\text{m}$  且粒径分布为具有数均粒径至多一半的粒径的颗粒占累积百分数的至多 20 % (数目)。

(c)磁性涂层载体的形状因子 SF - 1 为 100 - 130，

(d)磁性涂层载体在 1 千奥的磁化度为  $40 - 250 \text{ emu/cm}^3$ ，以及

(e)树脂状表面涂层包含一种涂层树脂组合物，后者又包括一种纯硅氧烷树脂和一种偶合剂，所述纯硅氧烷树脂包括三官能硅和二官能硅，

二者的原子比为 100 : 0 - 40 : 60 .

68.按照权利要求 67 的方法，其中交变电场的峰 - 峰电压为 500 - 5000V，频率为 500 - 10,000Hz .

69.按照权利要求 68 的方法，其中交变电场的频率为 500 - 3000Hz .

70.按照权利要求 67 的方法，其中所述显影剂载带元件和所述载像元件之间的最小间隙为 100 - 1000 $\mu$ m .

71.按照权利要求 67 的方法，其中所述双组分型显影剂是按照权利要求 32 - 66 中任一项的显影剂。

72.按照权利要求 67 的方法，其中显影剂载带元件的表面不平度满足以下条件： 0.2 $\mu$ m < 中心线平均粗度 ( Ra ) < 5.0 $\mu$ m, 10 $\mu$ m < 平均不平间隙 ( Sm ) < 80 $\mu$ m 和 0.05 < Ra/Sm < 0.5 .

不过，与改进的像质量相比，注意到磁性载体粘附可能性增大。为此，在本发明中，磁性载体如此设计：（1）它具有 $1 - 100\mu\text{m}$ 的数均粒径且缩小粒径分布，以便含有至多20%（数目）其尺寸在至多一半的数均粒径范围内的颗粒，以及（2）提高其电阻率，以便利用电阻率至少为 $1 \times 10^{10}\text{ohm} \cdot \text{cm}$ 的芯和用含纯硅氧烷树脂和偶合剂的树脂组合物涂覆芯颗粒，使其电阻率至少为 $1 \times 10^{12}\text{ohm} \cdot \text{cm}$ 。结果，改进了像质量，同时避免了载体粘附。

上述因素的效果可能与如下假定有关，即在施加交变电场下利用磁刷的接触显影法中，载体粘附的驱动力受控于在施加显影偏电压下来自显影套筒注向磁性载体的电荷注入。所以，要求磁性载体芯具有的电阻率足以防止电荷注入，已发现该电阻率为至少 $1 \times 10^{10}\text{ohm} \cdot \text{cm}$ 。还发现，对于分散了磁性材料的树脂载体，如果具有约 $1 \times 10^5\text{ohm} \cdot \text{cm}$ 低电阻率的磁性材料（如磁铁矿）以约80wt.%或以上的高比例包含在载体芯中且其颗粒部分暴露在载体颗粒的表面下，则可形成电荷注入部位，从而造成载体粘附。因此，即使就分散了磁性材料的树脂载体而言，为防止载体粘附，采取一些措施也是必须的。如果高电阻率的非磁性金属氧化物颗粒作为载体芯组分加入且其粒径制得比具有一般低电阻率的磁性细颗粒的更大，则可提高芯的体电阻率，从而有效地防止电荷注入。

作为另一因素，已发现载体粘附还与在调色剂和磁性载体之间摩擦带电过程中磁性载体的充电有关。带电的磁性载体如果具有大粒径的话，粘附到光敏元件上的可能性很小（因其上施加磁性力及其重量），但磁性载体的细粉部分可飞到光敏元件上。这姑且认为是在载体颗粒即使部分地被提供厚的涂层树脂层的情况下，在调色剂颗粒的摩擦带电过程中载体颗粒保持反极性电荷并粘附到载像元件上的非像区。

如果载体芯颗粒表面涂覆一种含纯硅氧烷树脂和偶合剂的树脂组合物，则能够形成均匀的涂层，同时消除树脂涂覆过程中涂层载体颗粒的聚集或在充分崩解步骤过程中涂层剥离。这假定与涂层树脂和芯之间合适的附着性以及硅氧烷树脂的合适的硬度和表面能有关。特别优选使用具有氨基且用量为硅氧烷树脂的0.5-20wt.%的偶合剂，并使用包括三官能硅或三官能和二官能硅组合体的纯硅氧烷树脂，其中三官能硅与二

性载体颗粒的表面上。在超过 99wt % 时，会使所得载体颗粒强度不够，很可能造成载体颗粒破碎，在连续成像过程中由载体颗粒释放出金属氧化物细颗粒。

作为本发明进一步优选的实施方案，在含有其中分散了两种或多种金属氧化物的分散了金属的树脂芯中，磁性金属氧化物优选占总金属氧化物的 30 - 95wt %。优选含量低于 30wt% 以提供高电阻率的芯，但会使载体施加小的磁力，从而在一些情况下引起载体粘附。高于 95wt %，提高芯电阻率变得很困难。

进一步优选对分散了金属氧化物的树脂中所含的金属氧化物进行赋予亲油性处理，以防止金属氧化物颗粒释放。在粘合剂树脂中分散以形成芯颗粒的步骤中，赋予了亲油性的金属氧化物可均匀和以高密度研入粘合剂树脂。在通过聚合法制备芯颗粒中，为获得球形和光滑表面的颗粒，这特别重要。

优选用偶合剂，如硅烷偶合剂、钛酸酯偶合剂或铝偶合剂，或表面活性剂进行赋予亲油性处理的表面处理。

特别优选用偶合剂，如硅烷偶合剂或钛酸酯偶合剂进行表面处理。

硅烷偶合剂可具有疏水基、氨基或环氧基。具有疏水基的硅烷偶合剂的例子可包括：乙烯基三氯硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，以及乙烯基三(β-甲氧基)硅烷。具有氨基的硅烷偶合剂的例子可包括： $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷， $\gamma$ -氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷， $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷，N-β-氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷，N,β-氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷，以及N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷。具有环氧基的硅烷偶合剂的例子可包括： $\gamma$ -缩水甘油丙基甲基二乙氧基硅烷， $\gamma$ -缩水甘油丙基三乙氧基硅烷，以及β-(3,4-环氧环己基)三甲氧基硅烷。

钛酸酯偶合剂的例子可包括：钛酸异丙基三异硬脂酰酯，钛酸异丙基三-十二基苯磺酰酯，以及钛酸异丙基三(二-辛基焦磷酸酯)。

用于本发明的由分散了金属氧化物的树脂芯构成的粘合剂树脂可包括：乙烯基树脂；非乙烯基缩合类树脂，如聚酯树脂，环氧树脂，酚醛树脂，脲树脂，聚氨酯树脂，聚酰亚胺树脂，纤维素树脂或聚醚树脂；

电场集中得到缓和，从而使转印效率或转印率提高。

用于本发明的调色剂颗粒优选具有芯/壳结构（或假胶囊结构）。这种具有芯/壳结构的调色剂颗粒在不损伤低温定影性的条件下具有良好的抗粘连性。与无芯结构的本体聚合调色剂相比，通过聚合形成包封住低软化点物质的芯的壳而制得的芯/壳结构的调色剂易于在聚合步骤之后的后处理步骤中从调色剂颗粒除去残存单体。

优选芯主要包括一种低软化点物质。该低软化点物质优选包括一种在按 ASTM D 3418 - 8 测定的吸热曲线上，在 40 - 90 °C 范围内的温度下有主峰的化合物。如果吸热主峰温度低于 40 °C，低软化点物质很可能显示低的自内聚性，从而导致弱的抗高温透印性。另一方面，如果吸热峰温高于 90 °C，则所得调色剂很可能提供高的定影温度。此外，在通过包括在水性介质内成粒和聚合直接聚合的制备调色剂颗粒的情况下，如果吸热主峰温度很高，则含该物质的单体组合物在水性介质内的成粒过程中，低软化点物质很可能沉淀。

使用扫描量热计（“DSC - 7”，Perkin-Elmer Corp,售）可进行吸热峰温测定。基于铟和锌的熔点进行设备检测器的温度校正，基于铟的熔点进行热量校正。样品置于铝质盘上，空盘也作为对照，测定 10 °C/分的升温速率。该测定是在 30 - 160 °C 进行的。

低软化点物质的实施有石蜡，聚烯烃蜡，Fischer-Tropsche 蜡，酰胺蜡，高级脂肪酸，酯蜡，和这些蜡的衍生物及接枝/或嵌段共聚产物。

低软化点物质优选以 5 - 30wt% 调色剂颗粒的比例加入。低于 5wt%，减少残存单体需要大的载荷。超过 30wt%，在通过聚合法生产调色剂颗粒的过程中，很可能出现聚合单体组合物的颗粒聚集，导致宽的粒径分布。

调色剂颗粒适于与外用添加剂混合。如果调色剂颗粒涂以这种外用添加剂，则会使外用添加剂存在于调色剂颗粒之间和调色剂和载体之间，由此提供显影剂的改进的流动性和改进的寿命。优选 5

- 99 %、更优选 10 - 99 % 的调色剂颗粒表面涂以这种外用添加剂。

举例来说，外用添加剂可包括以下物质的粉末：金属氧化物，如氧化铝、氧化钛、钛酸锶、氧化铈、氧化镁、氧化铬、氧化锡和氧化锌；氮化物，如氮化硅；碳化物，如碳化硅；金属盐，如硫酸钙、硫酸钡和硫酸镁；脂肪酸金属盐，如硬脂酸锌和硬脂酸钙；炭黑，二氧化硅，聚四氟乙烯，聚偏氟乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚苯乙烯和硅氧烷树脂。这些粉末优选具有至多  $0.2\mu\text{m}$  的数均粒径 ( $D_1$ )。如果数均粒径超过  $0.2\mu\text{m}$ ，会使调色剂具有较低的流动性，由此因显影和转印性不良而导致像质量下降。

这种外用添加剂的加入量为每 100 重量份调色剂颗粒 0.01 - 10 重量份、优选 0.05-5 重量份。这种外用添加剂可单独加入或以两种或多种混合物的形式加入。优选这种外用添加剂已经过疏水化（即，进行赋予疏水性处理）。

调色剂表面的外用添加剂覆盖度可通过以下方法确定：取出 100 个调色剂颗粒像（放大 5000 - 20000 倍，并无规选取）通过场致发射扫描电镜（FE - SEM）（“S - 800”，Hitachi Seisakusho K.K. 售）观察，并通过接口将像数据引入像分析仪（“Luzex 3”，Nireco K.K. 售），以两维像为基准，测定被调色剂颗粒的外用添加剂颗粒覆盖的面积的百分数。

按照氮吸附的 BET 法测定，外用添加剂优选具有至少  $30\text{m}^2/\text{g}$ 、特别是  $50 - 400\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积。

调色剂颗粒和外用添加剂利用混合机（如 Henschel 混合机）彼此混合。所得调色剂可与载体颗粒混合以形成双组分型显影剂。尽管取决于所用的具体显影方法，但双组分型显影剂优选含有 1 - 20wt%、更优选 1 - 10wt% 调色剂。双组分型显影剂中的调色剂优选具有  $5 - 100\mu\text{C/g}$ 、更优选  $5 - 60\mu\text{C/g}$  摩擦电荷。后面叙述测定摩擦电荷的方法。

举例来说，调色剂颗粒可通过以下方法制备：直接生产调色剂颗粒的悬浮聚合法，在其中单体可溶但所得聚合物不溶的含水有机

色剂。上述着色剂优选以每 100 重量份粘合剂树脂 1 - 20 重量份的比例使用。

不象其它着色剂那样，包括磁性材料的黑色着色剂优选以每 100 重量份的粘合剂树脂 40 - 150 重量份的比例使用。

电荷控制剂可用于本发明，包括已知电荷控制剂在内。电荷控制剂优选是无色的，并具有较高的充电速率以及能稳定地维持规定电荷量的特性。在采用直接聚合法生产本发明的调色剂颗粒时，特别优选电荷控制剂无聚合抑制特性且不含有能溶于水性介质的组分。

电荷控制剂可以是负型或正型的。负电荷控制剂的具体例子有金属化合物；有机酸，如水杨酸，二烷基水杨酸，苯甲酸，二羧酸以及这些酸的衍生物；包含磷酸或羧酸的有侧链的聚合物；硼酸酯化合物；脲化合物；硅化合物；以及萼烯（calixarene）。正电荷控制剂的具体例子有季铵盐；包含季铵盐的有侧链的聚合物；胍化合物；以及味唑化合物。

电荷控制剂优选以每 100 重量份粘合剂树脂 0.5-10 重量份的比例使用。不过，电荷控制剂不是用于本发明调色剂颗粒的基本组分。

在直接聚合法中使用的聚合引发剂的例子有偶氮型聚合引发剂，如 2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)，2, 2'-偶氮二异丁腈，1, 1'-偶氮二(环己烷-2-甲腈)，2, 2'-偶氮二-4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈，偶氮二异丁腈；以及过氧型聚合引发剂，如过氧化苯甲酰，过氧化甲乙酮，过氧碳酸二异丙酯，氢过氧化枯烯，过氧化 2, 4-二氯苯甲酰，以及过氧化月桂酰。

聚合引发剂的加入量依要达到的聚合度而变化。以可聚合单体的重量计，聚合引发剂普通用量为约 0.5-20wt%。聚合引发剂多少依聚合法的不同而变化，而且可单独使用或混合使用，同时把参考定为 10 小时半寿期温度。为了控制所得粘合剂树脂的分子量，也可以加入交联剂、链转移剂、聚合引发剂，等等。

在采用分散稳定剂悬浮聚合生产调色剂颗粒中，优选在水分散